

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

№ 652186

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 01.03.77 (21) 2459928/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.03.79. Бюллетень № 10

Дата опубликования описания 15.03.79

(51) М. Кл.²

С 07 F 9/54

(53) УДК 547.341.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Е.В.Никитин, Ю.М.Каргин, О.В.Паракин, А.Н.Пудовик
и Г.В.Романов

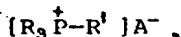
(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт органической
и физической химии им.А.Е.Арбузова Казанского филиала
АН СССР и ордена Трудового Красного Знамени казанский
государственный университет им.В.И.Ульянова-Ленина

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

1

Изобретение относится к области химии фосфорорганических соединений с С-Р-связью, а именно, к новому способу получения фосфониевых солей формулы I



где R - алкил или фенил;

R¹ - фенил, нафтил, тиенил или фурил;

A - перхлорат- или борфторид-анион, которые могут найти применение в качестве полупродуктов.

Известен способ получения фосфониевых солей алкилированием третичных фосфинов [1].

Наиболее близким к описываемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения ароматических фосфониевых солей реакцией третичных фосфинов с арилгалогенидами. Эти реакции, как правило, проводятся при нагревании в присутствии катализаторов, например хлористого алюминия или солей никеля [2].

К недостаткам этого способа следует отнести необходимость использования катализаторов, образование побочных продуктов и трудность отделения целевых продуктов, а также, в

2

случае получения солей фосфония с гетероциклическими радикалами, труднодоступность галоидпроизводных.

5 Целью изобретения является упрощение процесса.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения фосфониевых солей формулы 1, который заключается в том, что третичный фосфин подвергают электрохимическому окислению на платиновом электроде в 10 18-20-кратном избытке ароматического или гетероциклического соединения в среде ацетонитрила в присутствии перхлората или борфторида натрия при 15 комнатной температуре.

Процесс желательно вести в присутствии пиридина.

Отличительным признаком способа является электролитическое окисление третичных фосфинов в описанных условиях. 20

Описываемый способ позволяет получать соли фосфония с высоким выходом. Его преимуществом является то, что в качестве исходных реагентов могут быть использованы доступные третичные фосфины и ароматические или гетероциклические соединения, а не их галоидпроизводные. Кроме того, продукты 30

образуются в чистом виде без примесей.

П р и м е р 1. Получение перхлората трифенилтиенилфосфония.

Для электрохимического синтеза соли фосфония используют электролитическую ячейку с рабочим объемом 40 см³, с разделенным пористой стеклянной перегородкой катодным и анодным пространствами. Электролиз проводят при 20°С в атмосфере аргона. Во время электролиза рабочий раствор электролита перемешивают с помощью магнитной мешалки. Анодом служит платиновый цилиндр с поверхностью 30 см², катодом — платиновая спираль с поверхностью 5 см². Потенциал рабочего электрода измеряют относительно Ag-проволоки в 0,01 М растворе AgNO₃ в ацетонитриле.

Рабочий раствор (анолит) общим объемом 30 мл приготавливают растворением в ацетонитриле 1,57 г (0,006 моля) (C₆H₅)₃P; 10,1 г (0,12 моля) тиофена и 1,84 г NaClO₄. Катодлит содержит 10 мл насыщенного раствора NaClO₄ в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,6 мА/см². Потенциал рабочего электрода изменяется при этом от 0,7 до 1,2 В. После пропускания 0,16 А·ч электричества, когда в электролите из-за окисления тиофена появляются коричневого цвета хлопья, в рабочий раствор для увеличения выхода основного продукта вводят 0,23 г (0,003 моля) пиридина и пропускают еще 0,08 А·ч электричества. Затем добавляют новую порцию пиридина в количестве 0,12 г (0,0016 моля) и пропускают через электролит еще 0,84 А·ч электричества. Таким образом, общее количество электричества, пропущенного через электролит, составляет 0,28 А·ч.

По окончании электролиза растворитель и непрореагировавший тиофен удаляют в вакууме. Для отделения фоновой соли NaClO₄ и образовавшегося хлорнокислого пиридина от продуктов электролиза к полученному остатку добавляют хлористый метилен. Затем после энергичного перемешивания фоновую соль и хлорнокислый пиридин отфильтровывают. После этого большую часть хлористого метилена удаляют испарением в вакууме, а к концентрату приливают эфир.

Выделившийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают в воде или нитрометане и высушивают в вакууме при 70°С в течение 2 ч.

Получают 1,91 г (72%) перхлората трифенилтиенилфосфония, т.пл. 235–238°С (с разложением).

Найдено, %: С 59,70; Н 4,10; S 7,22; Р 7,03.

C₂₂H₁₈O₄SCl₄P.

Вычислено, %: С 59,38; Н 4,05; S 7,20; Р 6,97.

ЯМР P³¹-спектр, δ, м.д. (раствор в нитрометане): -16; ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1440 (P-Ph); 692, 753, 1465, 1585, 3060 (монозамещенное бензольное кольцо); 735, 3080 (тиофеновое кольцо).

П р и м е р 2. Получение тетрафторбората трифенилтиенилфосфония.

Электролиз проводят в такой же электролитической ячейке. Рабочий раствор (анолит) общим объемом 30 мл приготавливают растворением в ацетонитриле 1,0 г (0,004 моля) трифенилфосфина, 6,3 г (0,075 моля) тиофена и добавлением 0,82 г NaBF₄. Катодлит содержит 10 мл насыщенного раствора NaBF₄ в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,6 мА/см². Потенциал рабочего электрода изменяется при этом от 1,0 до 1,4 В. После прохождения 0,1 А·ч электричества в рабочий раствор для увеличения выхода основного продукта вводят 0,15 г (0,002 моля) пиридина и пропускают еще 0,05 А·ч электричества. Затем вводят новую порцию пиридина в количестве 0,075 г (0,001 моля) и через электролит пропускают еще 0,025 А·ч (общее количество электричества, пропущенного через электролит, составляет 0,175 А·ч).

По окончании электролиза растворитель и непрореагировавший тиофен удаляют в вакууме. Для удаления фоновой соли и образовавшегося хлорнокислого пиридина от продуктов электролиза в полученный осадок добавляют хлористый метилен. После энергичного перемешивания фоновую соль и хлорнокислый пиридин отфильтровывают, большую часть хлористого метилена удаляют в вакууме. К концентрату прибавляют диэтиловый эфир для осаждения нерастворимого в нем продукта электролиза, продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды, затем высушивают в вакууме при 70°С в течение 2 ч.

Получают 1,1 г (67%) тетрафторбората трифенилтиенилфосфония, т.пл. 227–228°С.

Найдено, %: С 61,41; Н 4,63; S 7,12.

C₂₂H₁₈BSPP₄.

Вычислено, %: С 61,14; Н 4,17;

S 7,41.

ЯМР: P³¹-спектр (раствор в нитрометане), δ, м.д.: -16; ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1438 (P-Ph), 697, 755, 1460, 1583, 3060 (монозамещенное бензольное кольцо); 730, 3090 (тиофеновое кольцо).

П р и м е р 3. Получение перхлората трифенилнафтилфосфония.

Электролиз проводят в такой же, как в примере 1, электролитической ячейке.

Рабочий раствор (анолит) общим объемом 30 мл приготавливают растворением в ацетонитриле 1,0 г (0,004 моля) трибутилфосфина, 9,61 г (0,075 моля) нафталина и 1,84 г NaClO_4 . Катодит содержит 10 мл насыщенного раствора NaClO_4 в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 3,3 мА/см². Потенциал рабочего электрода изменяют при этом от 0,8 В до 1,0 В. После пропускания 0,1 А·ч электричества в рабочий раствор для увеличения выхода основного продукта вводят 0,15 г (0,002 моля) пиридина и пропускают 0,05 А·ч электричества. Затем вводят новую порцию пиридина в количестве 0,075 г (0,001 моля) и через электролит пропускают 0,025 А·ч (общее количество электричества, пропущенного через электролит, составляет 0,175 А·ч). По окончании электролиза растворитель удаляют испарением в вакууме. Для отделения фоновой соли NaClO_4 и образовавшегося хлорнокислого пиридина от продуктов электролиза в полученный остаток добавляют хлористый метилен. После энергичного перемешивания фоновую соль и хлорнокислый пиридиновый отфильтровывают, а большую часть хлористого метилена удаляют в вакууме. К концентрату приливают эфир для удаления непрореагировавшего нафталина и для осаждения нерастворимого в эфире продукта электролиза, который отфильтровывают и перекристаллизуют в воде. Продукт обезвреживают в вакууме при 70°С в течение 2 ч.

Получают 1,0 г (56%) перхлората трибутилнафтилфосфония, т.пл. 209-210°С.

Найдено, %: С 68,36; Н 4,34;
Р 6,11.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{P}$.
Вычислено, %: С 68,78; Н 4,50;
Р 6,35.

ЯМР-³¹Р-спектр (в нитрометане), δ , м.д.: -23. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1440 (Р-Ph), 700, 629, 760, 780, 1460, 1585, 3060 (бензольные и нафталиновые кольца).

Пример 4. Получение перхлората трибутилфенилфосфония.

Электролиз проводят в такой же, как в примере 1, электролитической ячейке. Рабочий раствор (анолит) общим объемом 30 мл приготавливают растворением в ацетонитриле 1,52 г (0,0075 моля) трибутилфосфина, 12 г (0,15 моля) бензола и 1,84 г NaClO_4 . Катодит содержит 10 мл насыщенного раствора NaClO_4 в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,6 мА/см². Потенциал рабочего электрода изменяется при этом от +0,76 до +1,06 В. После прохождения

+0,16 А·ч электричества в рабочий раствор вводят еще 1,52 г (0,0075 моля) трибутилфосфина и снова пропускают 0,16 А·ч электричества. Таким образом, суммарно расходуют 3,04 г (0,015 моля) трибутилфосфина и пропускают 0,32 А·ч электричества.

По окончании электролиза растворитель и непрореагировавший бензол удаляют в вакууме. Для удаления фоновой соли NaClO_4 от продуктов электролиза к полученному остатку добавляют хлористый метилен. После энергичного перемешивания фоновую соль отфильтровывают, а хлористый метилен удаляют в вакууме. Образовавшиеся кристаллы хлорнокислого трибутилфенилфосфония отфильтровывают. Отфильтрованный продукт перекристаллизуют из этилового спирта.

Получают 1,5 г (16,5%) перхлората трибутилфенилфосфина, т.пл. 122-123°С.

Найдено, %: С 57,40; Н 8,60;
Р 8,20; Cl 10,08.

Вычислено, %: С 57,24; Н 8,48;
Р 8,15; Cl 9,32.

ЯМР-³¹Р-спектр (раствор в нитрометане), δ , м.д.: -30, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1440 (Р-Ph); 969, 756, 1464, 1590, 3068 (монозамещенное бензольное кольцо), 625, 1100, (ClO₄).

Пример 5. Получение перхлората трибутилфурилфосфония.

Электролиз проводят в такой же, как в примере 1, электролитической ячейке. Рабочий раствор (анолит) общим объемом 30 мл приготавливают растворением в ацетонитриле 1,52 г (0,0075 моля) трибутилфосфина; 10,2 г (0,15 моля) фурана и 1,84 г NaClO_4 .

Катодит содержит 10 мл насыщенного раствора NaClO_4 в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 3,3 мА/см². Потенциал рабочего электрода изменяется при этом от +0,8 до +1,4 В.

После прохождения 0,16 А·ч электричества в рабочий раствор вводят еще 1,52 г (0,0075 моля) трибутилфосфина и снова пропускают 0,16 А·ч электричества. Таким образом, суммарно вводят в реакцию 3,04 г (0,015 моля) трибутилфосфина и пропускают 0,32 А·ч электричества.

По окончании электролиза растворитель и непрореагировавший фуран удаляют в вакууме. Для удаления фоновой соли NaClO_4 от продуктов электролиза к полученному остатку добавляют хлористый метилен. После энергичного перемешивания фоновую соль отфильтровывают, а хлористый метилен удаляют в вакууме. Полученный остаток растворяют в этиловом спирте и охлаждают жидким азотом. Образовавшиеся при этом кристаллы отфильтро-

7
выпадают и перекристаллизовывают в ацетонитриле.

Получают 1,3 г (15%) перхлората трибутилфурилфосфония, т.пл. 230-233°C.

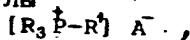
Найдено, %: C 52,00; H 8,50; P 8,20.

Вычислено, %: C 51,95; H 8,45; P 8,38; Cl 9,58.

ЯМР-Р-спектр (раствор в нитрометане), δ , м.д.: -34. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3090 (валентные колебания C-H-фурилового радикала), 625, 1092 (C=O₄).

Формула изобретения

Способ получения фосфониевых солей общей формулы



где R - алкил или фенил;

R' - фенил, нафтил, тиенил или фурил;

A - перхлорат - или борфторид-анион,

с использованием третичного фосфина, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, третичный фосфин подвергают электрохимическому окислению на платиновом электроде в 18-20-кратном избытке ароматического или гетероциклического соединения в среде ацетонитрила в присутствии перхлората или борфторида натрия при комнатной температуре.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут в присутствии пиридина.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Пурдела Д., Вилчану Р. Химия органических соединений фосфора. М., "Химия", 1972, с.219.
2. Там же, с.222.

Редактор Л.Емельянова

Составитель Л.Карунина

Техред М.Петко

Корректор И.Ковальчук

Заказ 979/25

Тираж 512

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4